

DOCKET NO.: 20342 XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Pascale MOTTE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR00/01891

INTERNATIONAL FILING DATE: 03 July 2000

FOR: METHOD FOR DEPOSITING A SILICON-CONTAINING DIELECTRIC MATERIAL
ON COPPER**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

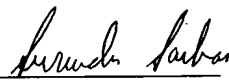
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
FRANCE	99 08474	01 July 1999

A certified copy of the corresponding Convention application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/FR00/01891**.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

**22850**

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

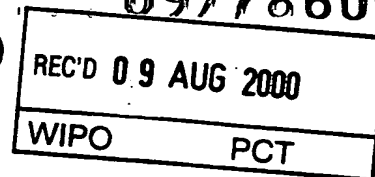
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT/FR00/01891

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 JUIN 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis. rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANC

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales.

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Reserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **1 JUIL 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9908474**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**
DATE DE DÉPÔT **01 JUIL 1999**

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 PARIS

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention ☒ immédiat

Établissement du rapport de recherche

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**PROCEDE DE DEPOT D'UN MATERIAU DIELECTRIQUE A BASE DE SILICIUM
SUR DU CUIVRE.**

n° du pouvoir permanent 7068 du 12.06.98 références du correspondant 01 53 83 94 00

B 13306-3/JL

certificat d'utilité n° DD1926/STMi date

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement public de Caractère Scientifique,
Technique et Industriel

STMicroelectronics SA

Forme juridique

Société anonyme

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s) **31,33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème**

Pays

France

7 avenue Gallieni
94250 GENTILLY

France

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE
pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire)

J. LEHU
422-5/S002

WJh

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

[Signature]

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
3 à 13		14		14.09.99	EML / 18 FEV. 2000

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

les performances des circuits correspondants. Il faut donc éviter toute diffusion du cuivre vers les parties actives. Pour cela, il est connu de disposer des couches barrière de diffusion en matériau diélectrique entre le cuivre et les parties actives. Certaines couches barrière sont déposées directement sur le cuivre. L'adhérence du matériau de couche barrière sur le cuivre doit également être de bonne qualité pour permettre la réalisation d'interconnexions à plusieurs niveaux. Les meilleurs matériaux diélectriques pour réaliser une couche barrière à la diffusion du cuivre sont les composés à base de silicium et d'azote, du type SiN_x .

Les matériaux du type SiN_x peuvent être déposés à température relativement basse par des procédés de type CVD (Dépôt Chimique en Phase Vapeur) à partir de mélanges gazeux en proportions variables de silane, d'azote et d'ammoniac. La vitesse du dépôt est accélérée en utilisant un plasma pour décomposer les espèces réactives.

Le cuivre peut alors à son tour être contaminé par le matériau de la couche barrière à cause du procédé de dépôt utilisé. Il en résulte une modification très notable de la résistivité des lignes de cuivre. Cette augmentation de résistivité est d'autant plus accentuée que le procédé de dépôt est effectué à haute température. C'est en particulier le cas pour les dépôts inter-niveaux sur cuivre.

L'augmentation de la résistivité du cuivre s'explique par la diffusion rapide de silicium depuis le matériau de la couche barrière jusque dans le cuivre. Une contamination constituée par seulement 1% de silicium en solution dans le cuivre entraîne un doublement de la résistivité du cuivre, ce qui est considérable.

résistivité du cuivre sous-jacent à la couche de nitrure.

Exposé de l'invention

5

Pour remédier aux inconvénients énumérés ci-dessus, il est proposé selon la présente invention un procédé de dépôt de matériau diélectrique sur du cuivre, ce procédé permettant d'éviter la contamination du cuivre par un élément contaminant provenant d'un gaz
10 utilisé pour réaliser ce dépôt de matériau diélectrique, ce procédé permettant également d'obtenir une bonne qualité d'interface entre le cuivre et le matériau diélectrique déposé.

15

L'invention a donc pour objet un procédé de dépôt d'un matériau diélectrique sur du cuivre apparent à la surface d'une structure, comprenant les étapes suivantes :

20

- introduction de la structure dans une enceinte de dépôt de type CVD (dépôt chimique en phase vapeur),

25

- introduction dans l'enceinte d'un premier gaz constituant un précurseur à la formation du matériau diélectrique et contenant un élément susceptible de contaminer le cuivre,

30

- introduction dans l'enceinte d'un deuxième gaz contenant un élément chimique destiné à former, avec l'élément contenu dans le premier gaz et susceptible de contaminer le cuivre, ledit matériau diélectrique, le deuxième gaz étant apte à réagir avec le premier gaz pour fournir le dépôt de matériau diélectrique,

35

- réalisation du dépôt de matériau diélectrique à partir du premier gaz et du deuxième gaz,

- allumage d'un plasma de troisième gaz dans l'enceinte de dépôt afin de réduire lesdits oxydes,

5 - introduction des premier et deuxième gaz dans l'enceinte de dépôt, réglage des débits des premier, deuxième et troisième gaz, de l'énergie nécessaire au dépôt et de la durée de la constitution du dépôt en fonction de l'épaisseur de matériau diélectrique désirée et de ses propriétés physiques
10 désirées.

Le troisième gaz peut avantageusement être de l'ammoniac.

En vue d'obtenir un matériau diélectrique en SiN, le premier gaz peut être du silane, l'élément
15 chimique du deuxième gaz peut être de l'azote et le troisième gaz peut être de l'ammoniac.

La constitution du matériau diélectrique peut se faire sous une température comprise entre 100 et 600°C, de préférence sous une température de l'ordre
20 de 400°C.

Eventuellement, le troisième gaz peut être le même que le deuxième gaz. Il peut aussi être un mélange. Par exemple, il peut être dilué dans un gaz neutre tel que l'azote, l'argon ou l'hélium.

25 L'invention a aussi pour objet l'application de ce procédé au dépôt d'une couche barrière à la diffusion du cuivre sur la surface d'une structure comportant au moins une ligne conductrice en cuivre.

30 L'invention a encore pour objet l'application de ce procédé au dépôt de couches barrière à la diffusion du cuivre lors de la réalisation de niveaux d'interconnexions en cuivre sur des dispositifs semi-conducteurs.

35

contact 2 et s'étend au-dessus de la couche de matériau diélectrique 3.

La figure 2 montre la structure 10 obtenue après l'étape de polissage mécano-chimique réalisée jusqu'à atteindre la couche de matériau diélectrique 3 et éliminer ainsi la couche de TiN au-dessus de la couche 3. Après l'étape de polissage, la surface de la structure 10 ainsi polie est nettoyée. Elle présente une masse de cuivre apparente 15.

La figure 3 représente le niveau d'interconnexion réalisé par la suite. Il s'agit d'un niveau d'interconnexion de type double damascène. Il comprend une couche 11 de SiN déposée sur la surface de la structure 10, une couche 12 de SiO₂ recouvrant la couche 11, une couche 13 de SiN recouvrant la couche 12 et une couche 14 de SiO₂ recouvrant la couche 13. Les couches 11 à 14 peuvent être déposées à une température de 400°C.

La couche 11 en SiN était, selon le procédé de dépôt divulgué par le document US 5 831 283, déposée de la façon suivante. Les gaz N₂ et SiH₄ sont mélangés pendant 10 secondes dans une enceinte de dépôt PECVD. Un premier dépôt est effectué à 500 W avec ce mélange. Un second dépôt est ensuite effectué à 625 W au début duquel le gaz NH₃ est introduit. Ce procédé de l'art antérieur induit une augmentation de 40% de la résistance surfacique du cuivre sur une épaisseur de 200 nm.

Selon l'invention, l'augmentation de la résistance surfacique du cuivre est évitée en introduisant le gaz NH₃ avant l'introduction des gaz SiH₄ et N₂ dans l'exemple décrit et avant l'allumage du plasma de dépôt. L'azote permet d'homogénéiser la température et la phase gazeuse. Le premier dépôt du procédé selon la document US 5 831 283 est supprimé.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépôt d'un matériau diélectrique (11) sur du cuivre (15) apparent à la surface d'une structure (10), comprenant les étapes
5 suivantes :

- introduction de la structure (10) dans une enceinte de dépôt de type CVD (dépôt chimique en phase vapeur),

10 - introduction dans l'enceinte d'un premier gaz constituant un précurseur à la formation du matériau diélectrique et contenant un élément susceptible de contaminer le cuivre,

15 - introduction dans l'enceinte d'un deuxième gaz contenant un élément chimique destiné à former, avec l'élément contenu dans le premier gaz et susceptible de contaminer le cuivre, ledit matériau diélectrique (11), le deuxième gaz étant apte à réagir avec le premier gaz pour fournir le dépôt de matériau
20 diélectrique (11),

- réalisation du dépôt de matériau diélectrique à partir du premier gaz et du deuxième gaz,

25 caractérisé en ce que le procédé comprend une étape d'introduction d'un troisième gaz apte à éviter la contamination du cuivre par ledit élément contenu dans le premier gaz.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'enceinte de dépôt permettant un
30 dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), le procédé comprend une étape d'allumage du plasma pour réaliser le dépôt de matériau diélectrique à partir du premier gaz et du deuxième gaz.

réduire les oxydes présents à la surface du cuivre (15),

5 - allumage d'un plasma de troisième gaz dans l'enceinte de dépôt afin de réduire lesdits oxydes,

10 - introduction des premier et deuxième gaz dans l'enceinte de dépôt, réglage des débits des premier, deuxième et troisième gaz, de l'énergie nécessaire au dépôt et de la durée de la constitution du dépôt en fonction de l'épaisseur de matériau diélectrique (11) désirée et de ses propriétés physiques désirées.

15 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le troisième gaz est de l'ammoniac.

20 12. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, en vue d'obtenir un matériau diélectrique en SiN, le premier gaz est du silane, ledit élément chimique du deuxième gaz est de l'azote et le troisième gaz est de l'ammoniac.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la constitution du matériau diélectrique (11) se fait sous une température comprise entre 100 et 600°C.

25 14. Procédé de dépôt d'un matériau diélectrique (11) sur du cuivre (15) apparent à la surface d'une structure (10), comprenant les étapes suivantes :

30 - introduction de la structure (10) dans une enceinte de dépôt de type CVD (dépôt chimique en phase vapeur),

35 - introduction dans l'enceinte d'un gaz constituant un précurseur à la formation du matériau diélectrique (11) et contenant un premier élément susceptible de contaminer le cuivre et un deuxième

Il a été constaté qu'avec le procédé de l'invention, une bonne qualité de l'interface SiN/Cu est obtenue : le nitrure ne présente pas de rugosité anormale et ne se délamine pas. Les propriétés de la
5 couche de SiN sont identiques à celles du procédé selon l'art antérieur. Surtout, on n'observe pas d'augmentation de la résistance surfacique du cuivre, c'est-à-dire que si une augmentation de résistance existe, elle est inférieure à 1%.

10 Une variante de mise en œuvre du procédé va maintenant être décrite. Elle permet d'assurer une bonne reproductibilité de l'interface Cu/SiN au moyen d'un traitement par plasma de NH_3 sur la surface du cuivre. Ce traitement permet de réduire les oxydes
15 formés en surface du cuivre.

Dans ce cas, afin d'éviter la réaction du silane sur la surface de cuivre activée par le plasma de NH_3 et d'éviter la contamination du cuivre par le silicium, le dépôt de SiN doit se faire dans la
20 continuité du traitement par plasma de NH_3 . Une fois le plasma allumé avec le gaz NH_3 et le traitement de désoxydation terminé, les gaz silane et azote sont introduits et le débit d'ammoniac est modifié pour obtenir les proportions de gaz nécessaires au dépôt de
25 nitrure de silicium. Le plasma de NH_3 est réalisé à la même température que le dépôt de nitrure. La puissance du plasma NH_3 peut être différente de celle du dépôt de nitrure. Il suffit qu'elle soit ajustée sans que le plasma ne soit interrompu.

30 L'invention a aussi pour objet un procédé de dépôt d'un matériau diélectrique sur du cuivre apparent à la surface d'une structure, comprenant les étapes suivantes :

REVENDECATIONS

1. Procédé de dépôt d'un matériau diélectrique (11) sur du cuivre (15) apparent à la surface d'une structure (10), comprenant les étapes
5 suivantes :

- introduction de la structure (10) dans une enceinte de dépôt de type CVD (dépôt chimique en phase vapeur),

10 - introduction dans l'enceinte d'un premier gaz constituant un précurseur à la formation du matériau diélectrique et contenant un élément susceptible de contaminer le cuivre,

15 - introduction dans l'enceinte d'un deuxième gaz contenant un élément chimique destiné à former, avec l'élément contenu dans le premier gaz et susceptible de contaminer le cuivre, ledit matériau diélectrique (11), le deuxième gaz étant apte à réagir avec le premier gaz pour fournir le dépôt de matériau
20 diélectrique (11),

- réalisation du dépôt de matériau diélectrique à partir du premier gaz et du deuxième gaz,

25 caractérisé en ce que le procédé comprend une étape d'introduction d'un troisième gaz apte à éviter la contamination du cuivre par ledit élément contenu dans le premier gaz.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'enceinte de dépôt permettant un
30 dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), le procédé comprend une étape d'allumage du plasma pour réaliser le dépôt de matériau diélectrique à partir du premier gaz et du deuxième gaz.

réduire les oxydes présents à la surface du cuivre (15),

5 - allumage d'un plasma de troisième gaz dans l'enceinte de dépôt afin de réduire lesdits oxydes,

10 - introduction des premier et deuxième gaz dans l'enceinte de dépôt, réglage des débits des premier, deuxième et troisième gaz, de l'énergie nécessaire au dépôt et de la durée de la constitution du dépôt en fonction de l'épaisseur de matériau diélectrique (11) désirée et de ses propriétés physiques désirées.

15 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le troisième gaz est de l'ammoniac.

20 12. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, en vue d'obtenir un matériau diélectrique en SiN, le premier gaz est du silane, ledit élément chimique du deuxième gaz est de l'azote et le troisième gaz est de l'ammoniac.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la constitution du matériau diélectrique (11) se fait sous une température comprise entre 100 et 600°C.

25 14. Procédé de dépôt d'un matériau diélectrique (11) sur du cuivre (15) apparent à la surface d'une structure (10), comprenant les étapes suivantes :

30 - introduction de la structure (10) dans une enceinte de dépôt de type CVD (dépôt chimique en phase vapeur),

- introduction dans l'enceinte d'un gaz constituant un précurseur à la formation du matériau

FIG. 1

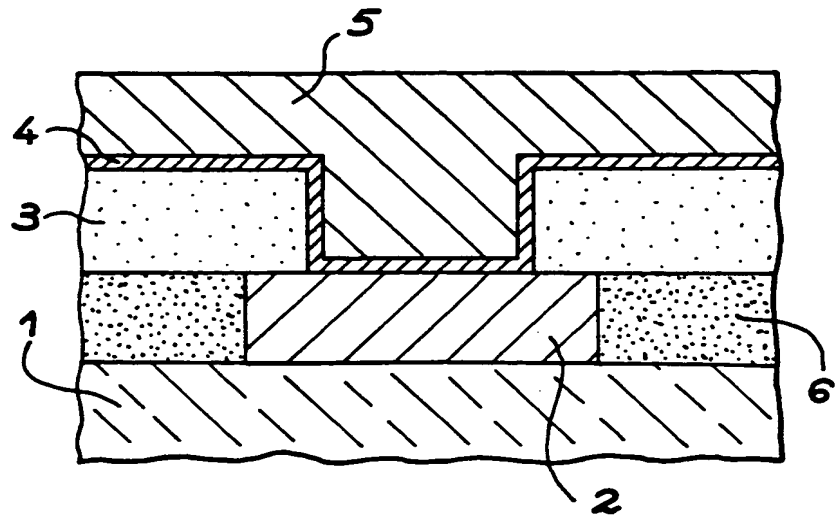


FIG. 2

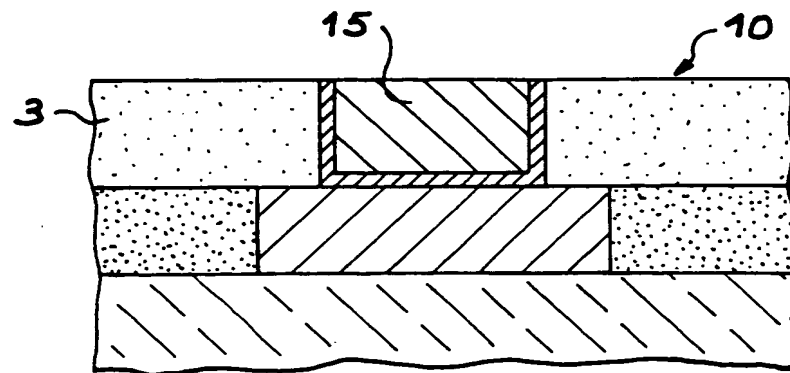


FIG. 3

